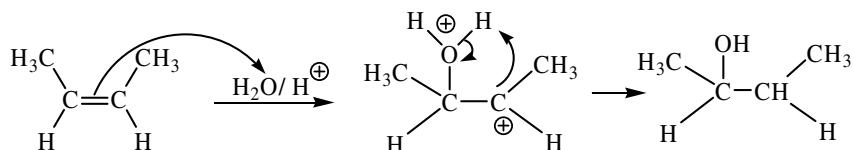
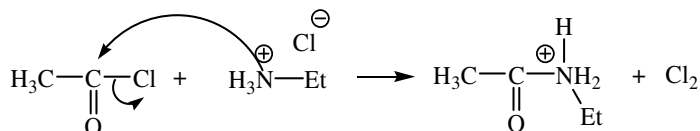
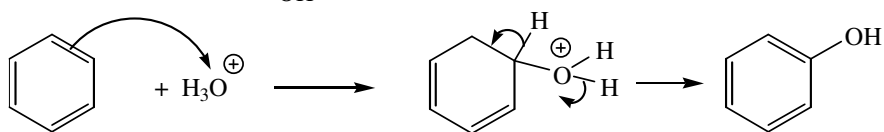
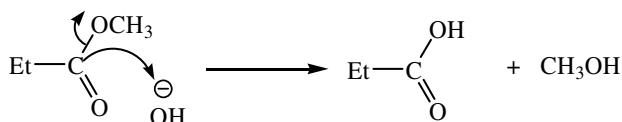
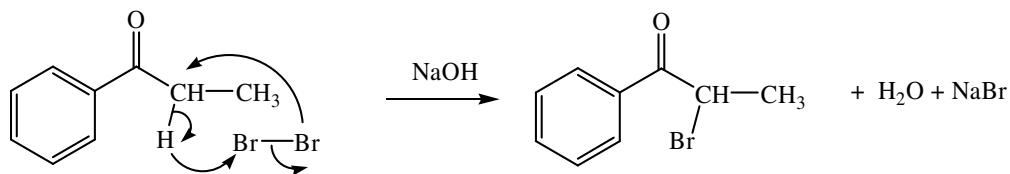


Détermination des mécanismes réactionnels

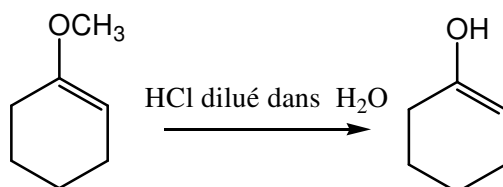
Questions :

Question 1. Repérer la ou les erreur(s) dans les propositions de mécanismes suivants :

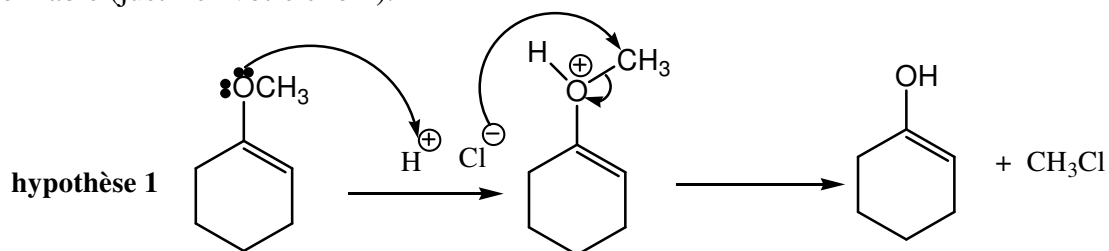


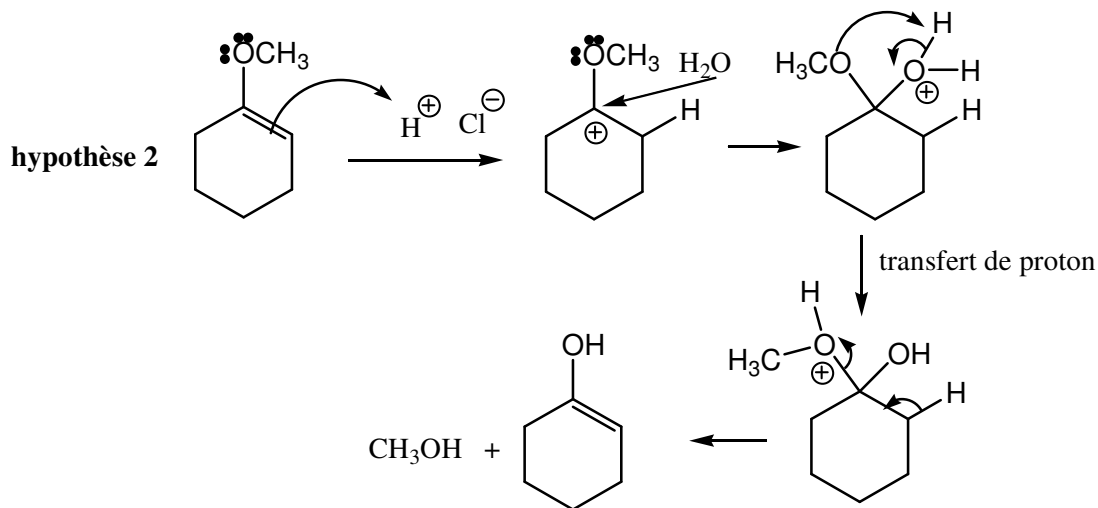
Exercices :

Exercice 1. Soit la réaction suivante :



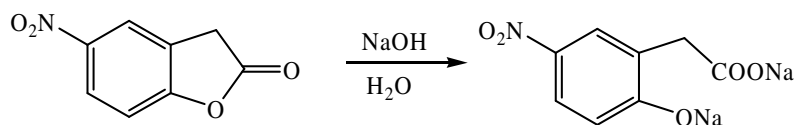
Choisissez, parmi les deux propositions suivantes, le mécanisme qui vous semble le plus raisonnable (justifiez votre choix).





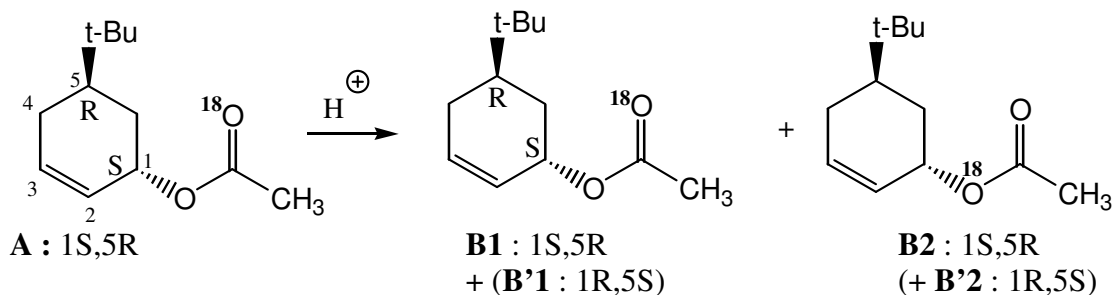
Quelles expériences seraient à faire pour prouver votre choix ?

Exercice 2. Proposez deux mécanismes fondamentalement différents pour cette réaction (l'un d'eux fait appel à une réaction rendue possible grâce à l'effet électroattracteur de NO₂ sur les aromatiques).



Quelle expérience envisageriez-vous pour choisir entre ces mécanismes ?

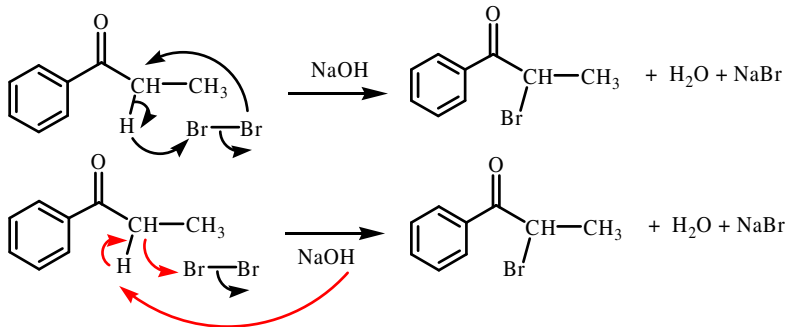
Exercice 3. Lors de la réaction de **A** en conditions acides, on obtient le mélange 50/50 des racémiques **B1/B'1** et **B2/B'2**. Expliquez la stéréochimie de la réaction et le marquage des oxygènes. (On précise que le mécanisme passe par un carbocation non issu de la protonation de la double liaison, et qu'il fait intervenir la notion de mésomérie).



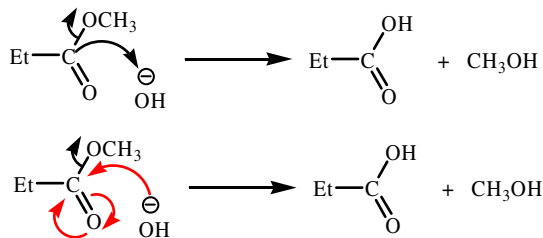
Corrections

Questions :

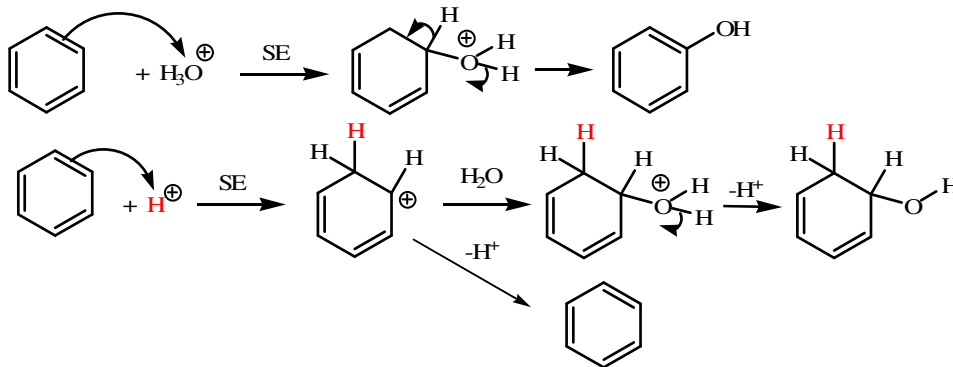
Question 1.



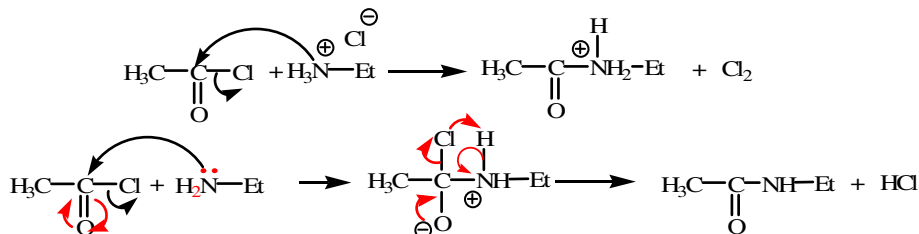
Déprotonation d'un H en α du CO



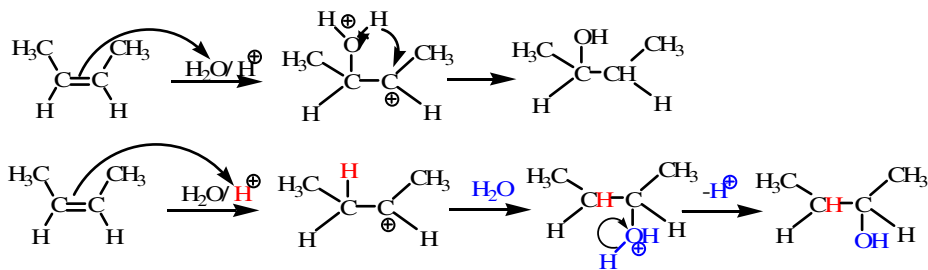
Saponification, attaque Nu du HO⁻



Substitution électrophile aromatique



Substitution nucléophile par addition-élimination. Formation d'un amide à partir d'une amine

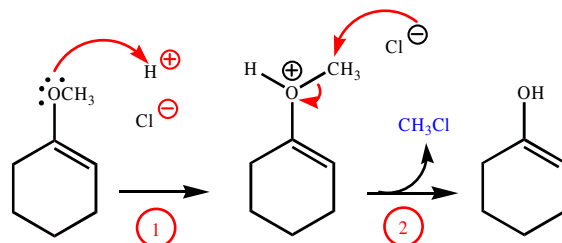


Hydratation d'un alcène en milieu acide

Exercices :

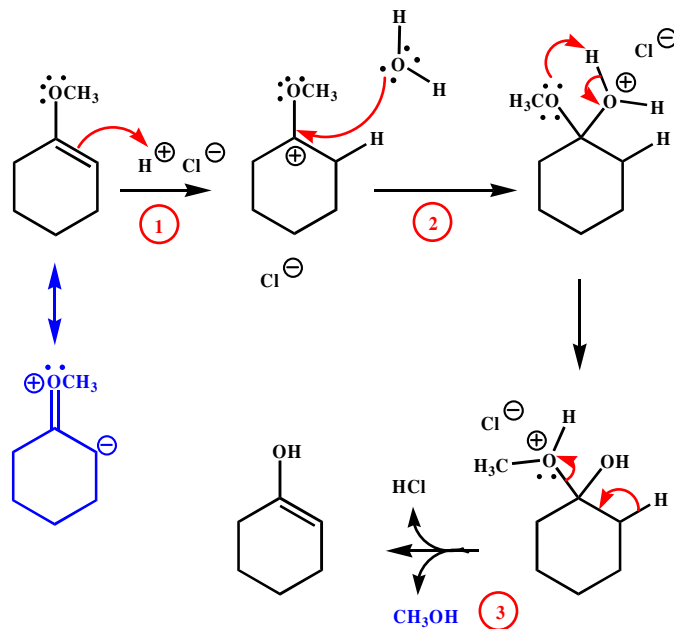
Exercice 1.

Hypothèse 1 :



- ① Protonation de l'atome d'oxygène \Rightarrow cation oxonium.
- ② Clivage de la liaison C-O par S_N du chlorure sur CH_3 .
 \Rightarrow Hyp. 1 ne tient pas compte de H_2O .

Hypothèse 2 :



- ① Activation de la double liaison par OMe
 \Rightarrow Protonation favorisée (C+ stabilisé par mésomérie)
- ② HCl dilué dans H_2O :
 $\Rightarrow H_2O$ meilleur nucléophile que le chlorure.
- ③ MeOH = bon groupe partant.

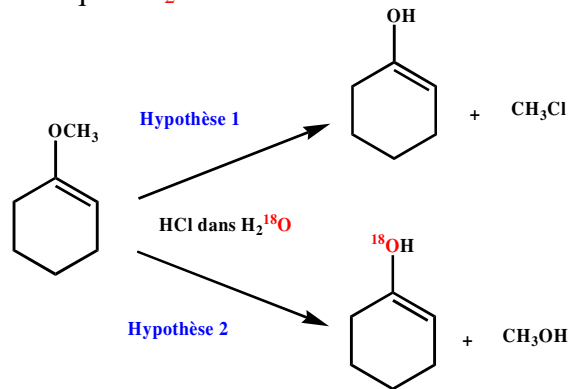
\Rightarrow **Hypothèse 2 retenue.**

Comment préciser et prouver le mécanisme ?

① Analyse du sous-produit de la réaction :

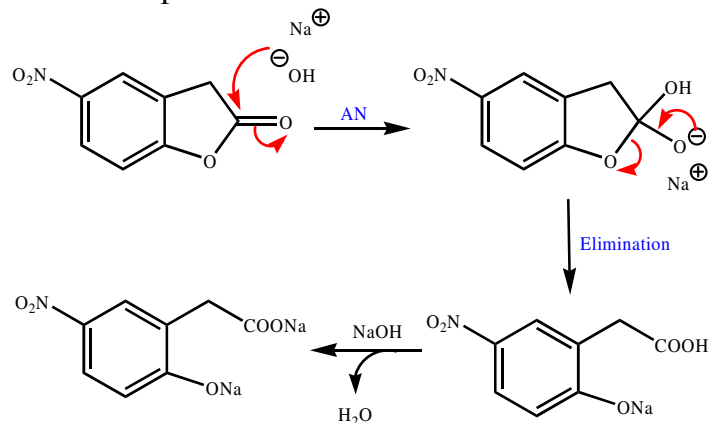
⇒ CH_3Cl ou CH_3OH .

② Utilisation d'un réactif marqué : H_2^{18}O .



Exercice 2.

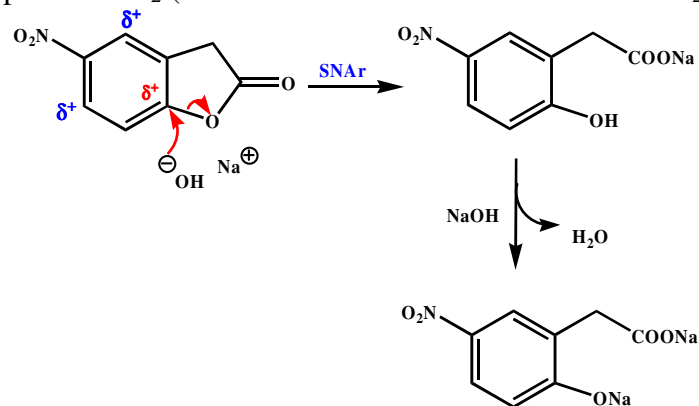
Mécanisme 1 : Addition nucléophile de NaOH sur l'ester.



Mécanisme 2 : Substitution nucléophile aromatique ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) de NaOH sur le groupement phényl.

⇒ RCOO^- = bon groupement partant

⇒ $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ en para de NO_2 (Effet électroattracteur mésomère de NO_2) :

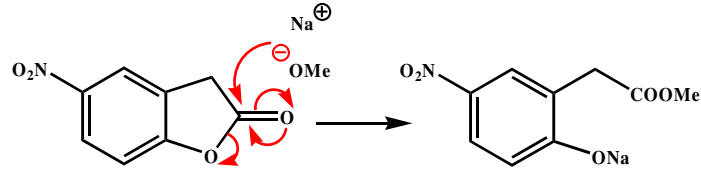


Comment préciser et prouver le mécanisme ?

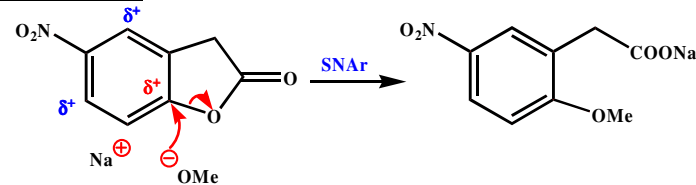
① Variation de la nature de la base :

⇒ MeONa à la place de NaOH :

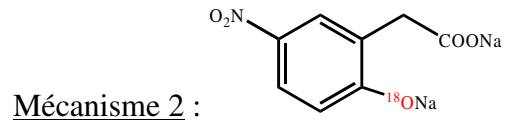
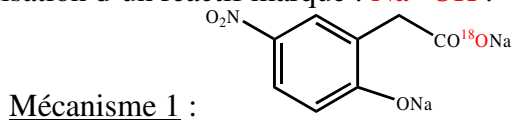
Si mécanisme 1: on obtient un ester :



Si mécanisme 2: on obtient un éther :

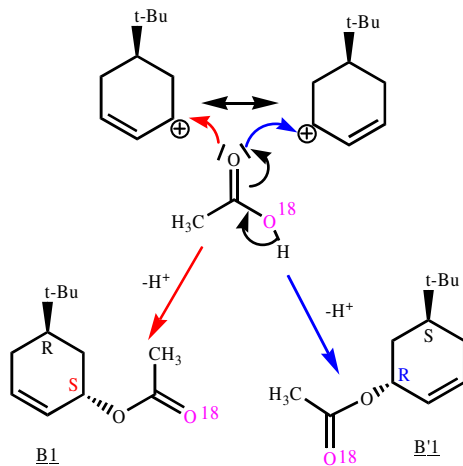


② Utilisation d'un réactif marqué : Na¹⁸OH :



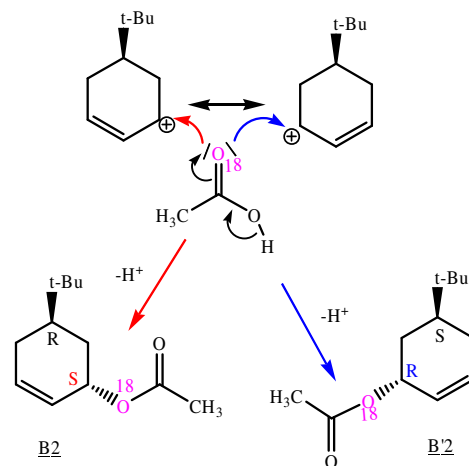
Exercice 3.

Attaque du 1^{er} tautomère :



B1/B'1 : 50% / 50% (Racémique)

Attaque du 2^{ème} tautomère :



B2 / B'2 : 50% / 50% (Racémique)

Rq: l'attaque s'effectue toujours en anti par rapport au *t*-Bu (Pb d'encombrement stérique)